

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 1 月 29 日 (29.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/009352 A1

- (51) 国際特許分類⁷: B32B 27/00, 27/18, H01B 5/14, 17/56, H05B 33/14, 33/26
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/009216
- (22) 国際出願日: 2003 年 7 月 18 日 (18.07.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-214821 2002 年 7 月 24 日 (24.07.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): TDK 株式会社 (TDK CORPORATION) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 飯島 忠良 (IIJIMA, Tadayoshi) [JP/JP]; 〒103-8272 東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 TDK株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 岡田 正広 (OKADA, Masahiro); 〒540-0010 大阪府大阪市中央区材木町 1 番 6 号 第 1 2 新興ビル 1 0 階 岡田正広特許事務所 Osaka (JP).

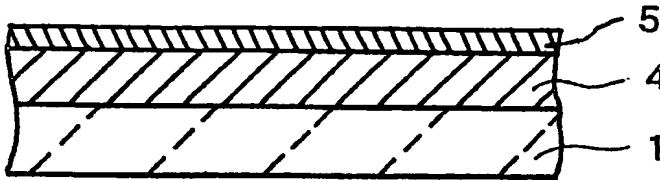
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FUNCTIONAL FILM FOR TRANSFER HAVING FUNCTIONAL LAYER, OBJECT FURNISHED WITH FUNCTIONAL LAYER AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 機能性層を有する転写用機能性フィルム、その機能性層が付与された物体及びその製造方法



tional film for transfer, comprising support (1) and, superimposed thereon, at least functional layer (4) detachable from the support (1) wherein the functional layer (4) is a layer of compressed functional fine particles and further the functional layer (4) is overlaid with adhesive layer (5) at least containing acrylic monomer (M) and silicone resin (S). The functional film for transfer is stuck through the adhesive layer (5) to the surface of an object material to be furnished with a functional layer, and the adhesive layer (5) is hardened. Thereafter, the support (1) is detached, and firing is performed.

(57) Abstract: A functional film for transfer that is employed to furnish the surface of an object, even an object of poor flexibility such as a board material, with a functional layer of uniform thickness exhibiting high functions, for example, a transparent conductive layer of low electric resistance; an object furnished with such a functional layer; and a process for producing an object furnished with a functional layer. In particular, a functional

(57) 要約: 板材のように可撓性に乏しい物体であってもその表面に均一厚みのより高い機能を有する機能性層、例えばより低い電気抵抗値を有する透明導電層を付与するための転写用機能性フィルム、その機能性層が付与された物体、及び機能性層が付与された物体を製造する方法を提供する。支持体1上に支持体1とは剥離可能な機能性層4を少なくとも有し、機能性層4は機能性微粒子の圧縮層であり、且つ機能性層4上に、アクリル系モノマー(M)とシリコン樹脂(S)とを少なくとも含む接着剤層5が設けられた転写用機能性フィルム。機能性層を付与すべき対象物体表面に、前記転写用機能性フィルムを接着剤層5を介して貼り付け、接着剤層5を硬化させ、支持体1を剥離し、その後、焼成を行う。

明 細 書

機能性層を有する転写用機能性フィルム、
その機能性層が付与された物体及びその製造方法

技術分野

本発明は、支持体上に機能性微粒子の圧縮層からなる機能性層を有する転写用機能性フィルム、その機能性層が付与された物体及び機能性層が付与された物体を製造する方法に関する。

本発明において、機能性フィルムには機能性フィルム、機能性シートの双方が含まれる。また、支持体が金属であるものも、本発明の機能性フィルムに含まれる。

機能性層とは機能を有する層であり、機能とは物理的及び／又は化学的現象を通じて果たす働きのことを意味する。機能性層には、導電層、紫外線遮蔽層、赤外線遮蔽層、磁性層、強磁性層、誘電体層、強誘電体層、エレクトロクロミック層、エレクトロルミネッセンス層、絶縁層、光吸収層、光選択吸収層、反射層、反射防止層、触媒層、光触媒層等の各種の機能を有する層が含まれる。

とりわけ本発明は、透明導電層を有する転写用機能性フィルム、その透明導電層が付与された物体及び透明導電層が付与された物体を製造する方法に関する。透明導電層は、プラズマディスプレイパネル電極、エレクトロルミネッセンスパネル電極、エレクトロクロミック素子電極、液晶電極、透明面発熱体、タッチパネルのような透明電極として用いることができるほか、透明な電磁波遮蔽層として用いることができる。

背景技術

従来より、各種の機能性材料からなる機能性層は、真空蒸着、レーザアブレー

ション、スパッタリング、イオンプレーティング等の物理的气相成長法（PVD）や、熱CVD、光CVD、プラズマCVD等の化学的气相成長法（CVD）によって製造されている。これらは、一般に大掛かりな装置が必要であり、中には大面積の膜の形成には不向きなものもある。

例えば、透明導電層について見れば以下の通りである。現在、透明導電層は主にスパッタリング法によって製造されている。スパッタリング法は種々の方式があるが、例えば、真空中で直流または高周波放電で発生した不活性ガスイオンをターゲット表面に加速衝突させ、ターゲットを構成する原子を表面から叩き出し、基板表面に沈着させ膜を形成する方法である。

スパッタリング法は、ある程度大きな面積のものでも、表面電気抵抗の低い導電層を形成できる点で優れている。しかし、装置が大掛かりで成膜速度が遅いという欠点がある。今後さらに導電層の大面積化が進められると、さらに装置が大きくなる。このことは、技術的には制御の精度を高めなくてはならないなどの問題が発生し、別の観点では製造コストが大きくなるという問題が発生する。また、成膜速度の遅さを補うためにターゲット数を増やして速度を上げているが、これも装置を大きくする要因となっており問題である。

塗布法による透明導電層の製造も試みられている。従来の塗布法では、導電性微粒子がバインダー溶液中に分散された導電性塗料を基板上に塗布して、乾燥し、硬化させ、導電層を形成する。塗布法では、大面積の導電層を容易に形成しやすく、装置が簡便で生産性が高く、スパッタリング法よりも低コストで導電層を製造できるという長所がある。塗布法では、導電性微粒子同士が接触することにより電気経路を形成し導電性が発現される。しかしながら、従来の塗布法で作製された導電層は接触が不十分で、得られる導電層の電気抵抗値が高い（導電性に劣る）という欠点があり、その用途が限られてしまう。

バインダー樹脂を用いない塗布法として、例えば、日本国特開平8-199096号公報には、錫ドープ酸化インジウム（ITO）粉末、溶媒、カップリング

剤、金属の有機酸塩もしくは無機酸塩からなる、バインダーを含まない導電層形成用塗料をガラス板に塗布し、300℃以上の温度で焼成する方法が開示されている。この方法では、バインダーを用いないので、導電層の電気抵抗値は低くなる。

また、ソルーゲル法を用いた塗布による膜の形成も知られている。ソルーゲル法を用いた塗布法は、大面積の膜の形成にも適する。

しかしながら、上記いずれの塗布法においても、支持体がフィルムのように可撓性のあるものの場合には、容易に大面積の機能性層を形成できるが、支持体が板材のように可撓性に乏しいものの場合には、塗布は可撓性支持体の場合に比べ難しく、特に、膜厚を均一に制御することが難しい。すなわち、可撓性フィルムの場合には、コーター部を据え付けてフィルムを移動させて塗布することができ、膜厚の制御が容易である。一方、可撓性に乏しい板材の場合には、小面積であれば板材を移動させて塗布することも可能ではあるが、大面積であれば板材を移動させるとぶれ等により膜厚の精度が悪くなりやすい。また、コーター部を移動させる方法もあるが、板材の平坦性が悪いと、膜厚の精度が悪くなる。

また、日本国特開平6-103839号公報には、透明導電性基板を転写によって製造する方法が開示されている。

発明の開示

発明の目的

そこで、本発明者は、WO 01/87590号公報に、板材のように可撓性に乏しい物体に均一厚みの機能性層を付与するための、塗布法による各種機能を発現し得る機能性層、例えば電気抵抗値の低い透明導電層を有する転写用機能性フィルム、その機能性層が付与された物体及び機能性層が付与された物体を製造する方法を提案した。

本発明者は、さらに検討し、高温処理後においても優れた接着能を有する接着

剤層を用いて、転写後に焼成することにより、より高い機能を有する機能性層、例えばより低い電気抵抗値を有する透明導電層を物体表面に形成できることを見いだした。

本発明の目的は、板材のように可撓性に乏しい物体であってもその表面に均一厚みのより高い機能を有する機能性層を付与するための転写用機能性フィルム、その機能性層が付与された物体、及び機能性層が付与された物体を製造する方法を提供することにある。

とりわけ本発明の目的は、板材のように可撓性に乏しい物体であってもその表面に均一厚みのより低い電気抵抗値を有する透明導電層を付与するための転写用導電性フィルム、その透明導電層が付与された物体、及び透明導電層が付与された物体を製造する方法を提供することにある。

発明の概要

本発明は、支持体上に前記支持体とは剥離可能な機能性層を少なくとも有し、前記機能性層は機能性微粒子の圧縮層であり、且つ前記機能性層上に、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層が設けられた転写用機能性フィルムである。支持体は可撓性を有する。

本発明は、前記接着剤層は、さらにアクリル系樹脂（P）を含む、前記の転写用機能性フィルムである。

本発明は、前記接着剤層は、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）とを、重量比率 $P/M = 0/10 \sim 8/2$ で含み、シリコン系樹脂（S）を、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）の合計（P+M）に対する重量比率 $S/(P+M) = 0.01/100 \sim 50,000/100$ で含む、前記の転写用機能性フィルムである。

本発明は、前記接着剤層中にさらに光重合開始剤が含まれる、前記の転写用機能性フィルムである。本発明は、前記接着剤層が活性エネルギー線照射によって

硬化する、前記の転写用機能性フィルムである。

本発明において、剥離可能とは図 1 に示すような場合を含む。

図 1 (a) は、通常の意味で用いられる剥離の形態であり、互いに接する層 A と層 B がその界面から完全に剥がれるものである。

図 1 (b) と図 1 (c) は、互いに接する層 A と層 B がその界面から剥がれるが、一方の層 A の一部が他方の層 B 上に残るような剥離の形態である。このように微視的に見れば図 1 (a) のように完全な剥離とは言えなくとも、剥がした後の各層が実質的に層を成していれば、剥離可能とする。本発明の場合、機能性微粒子の圧縮層は図 1 (b) と図 1 (c) の層 A に該当する場合も含むものである。

なお、本発明において、「支持体とは剥離可能な機能性層」あるいは「支持体から剥離可能な機能性層」とは、支持体と機能性層とが互いに剥離可能な状態であることを意味する。本発明の転写用機能性フィルムを実際に使用する際には、接着剤層を介して対象物体上に貼り付けられた機能性層から支持体を剥離することが多い。

本発明は、支持体上に 1 層又は複数層の中間層が設けられ、前記中間層上に前記機能性層が設けられた、前記の転写用機能性フィルムである。転写用機能性フィルムは、通常は、支持体と前記機能性層との間に中間層を有する。

本発明の転写用機能性フィルムには、機能性層を転写対象物体に転写した際に、機能性層面が露出しないか露出するかによって、2 つの形態が含まれる。

機能性層面が露出しない第 1 形態の転写用機能性フィルムについて以下に記載する：

第 1 形態のフィルムは、前記支持体上に前記支持体から剥離可能な中間層が形成され、前記剥離可能な中間層上に前記機能性微粒子の圧縮層が形成され、前記

剥離可能な中間層は前記機能性微粒子の圧縮層と共に前記支持体から剥離可能である、前記の転写用機能性フィルムである。この第1形態の機能性フィルムを用いて、機能性層を転写対象物体に転写すると、対象物体表面に機能性層が転写され、その機能性層上に前記剥離可能な中間層が存在する。中間層は、焼成時に消失しても良いし、焼成によっても消失しない成分を含んでいても良い。例えば、中間層が有機物成分のみからなる樹脂の場合は焼成時に消失するが、Si（ケイ素）を含む樹脂の場合には、焼成によってシロキサン結合が形成され、ハードコートとすることも可能である。第1形態の転写用機能性フィルムにおいて、前記支持体とは剥離可能な中間層は、転写の際に上記のような機能を有するように構成されている限り特に限定されない。

機能性層面が露出する第2形態の転写用機能性フィルムについて以下に記載する：

第2形態のフィルムは、前記支持体上に下地層が形成され、前記下地層上に前記機能性微粒子の圧縮層が形成され、前記機能性微粒子の圧縮層は、前記下地層から剥離可能である、前記の転写用機能性フィルムである。

前記下地層は、転写する際に、前記支持体からは実質的に剥離されない層である。言いかえると、第2形態のフィルムは、前記支持体上に前記支持体からは剥離されない中間層が形成され、前記剥離されない中間層上に前記機能性微粒子の圧縮層が形成され、前記機能性微粒子の圧縮層は、前記支持体及び前記剥離されない中間層から剥離可能である、前記の転写用機能性フィルムである。

この第2形態の機能性フィルムを用いて、機能性層を転写対象物体に転写すると、対象物体表面に機能性層が転写され、その機能性層面は露出する。

第2形態の転写用機能性フィルムにおいて、前記下地層すなわち剥離されない中間層は、樹脂を主成分とする樹脂層である場合がある。

本発明は、前記機能性微粒子の圧縮層は、機能性微粒子を分散した液を支持体又は中間層上に、塗布、乾燥して形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られたものである、前記の転写用機能性フィルムである。本発明は、前記機能性微粒子の圧縮層は、 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られたものである、前記の転写用機能性フィルムである。

前記転写用機能性フィルムを製造するに際して、前記機能性微粒子の分散液は、少量の樹脂を含んでも良いが、特に樹脂を含まないことが好ましい。前記機能性微粒子の分散液が樹脂を含む場合には、前記樹脂の含有量は、体積で表して、前記機能性微粒子の体積を100としたとき、25未満の体積であることが好ましい。

本発明は、前記機能性微粒子は導電性微粒子であり、前記機能性微粒子の圧縮層は導電層である前記の転写用機能性フィルムであり、すなわち、転写用導電性フィルムである。前記機能性微粒子の圧縮層が透明導電層であることも好ましい。

また、本発明は、機能性層を付与すべき対象物体表面に、前記のいずれかの転写用機能性フィルムを前記フィルムの接着剤層を介して貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことにより得られた、機能性層が付与された物体である。第2形態転写用機能性フィルムを用いると、直接、前記機能性層面が露出している物体が得られる。本発明において、前記機能性層がパターンニングされている場合もある。

さらに、本発明は、機能性層を付与すべき対象物体表面に、前記のいずれかの転写用機能性フィルムを前記フィルムの接着剤層を介して貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことを特徴とする、機能性層が付与された物体を製造する方法である。

また、本発明は、導電層を付与すべき対象物体表面に、前記の転写用導電性フ

フィルムを前記フィルムの接着剤層を介して貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことにより得られる、導電層が付与された物体である。

さらに、本発明は、導電層を付与すべき対象物体表面に、前記の転写用導電性フィルムを前記フィルムの接着剤層を介して貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことを特徴とする、導電層が付与された物体を製造する方法である。

さらに、本発明は、表面に接着層を有し、前記接着層上に機能性微粒子の圧縮層を有し、前記圧縮層は焼成されている物体にも関する。本発明は、前記接着層は、二酸化珪素を主成分とする前記の物体である。この機能性層が付与された物体は、上記のように、接着剤層が設けられた本発明の転写用機能性フィルムを用いて形成することができる。

また、機能性層が付与された物体は、変形例として、接着剤層が設けられていない転写用機能性フィルムを用いて形成することもできる。

すなわち、本発明は、支持体上に前記支持体とは剥離可能な機能性層を少なくとも有し、前記機能性層は機能性微粒子の圧縮層である転写用機能性フィルムを準備し、

機能性層を付与すべき対象物体表面に予め、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層を設けておき、

転写用機能性フィルムを、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、支持体が外側になるようにして物体表面に貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことにより得られる、機能性層が付与された物体である。

さらに、本発明は、支持体上に前記支持体とは剥離可能な機能性層を少なくとも有し、前記機能性層は機能性微粒子の圧縮層である転写用機能性フィルムを準備し、

機能性層を付与すべき対象物体表面に予め、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層を設けておき、

転写用機能性フィルムを、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、支持体が外側になるようにして物体表面に貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことを特徴とする、機能性層が付与された物体を製造する方法である。

また、本発明は、支持体上に前記支持体とは剥離可能な導電層を少なくとも有し、前記導電層は導電性微粒子の圧縮層である転写用導電性フィルムを準備し、

導電層を付与すべき対象物体表面に予め、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層を設けておき、

転写用導電性フィルムを、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、支持体が外側になるようにして物体表面に貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことにより得られる、導電層が付与された物体である。

さらに、本発明は、支持体上に前記支持体とは剥離可能な導電層を少なくとも有し、前記導電層は導電性微粒子の圧縮層である転写用導電性フィルムを準備し

、
導電層を付与すべき対象物体表面に予め、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層を設けておき、

転写用導電性フィルムを、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、支持体が外側になるようにして物体表面に貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことを特徴とする、導電層が付与された物体を製造する方法である。

図面の簡単な説明

図1は、剥離の形態を説明するための図である。

図2は、本発明の転写用機能性フィルムの一例を示す断面図である。

図3は、本発明の転写用機能性フィルムの一例を示す断面図である。

図4は、本発明の機能性層が付与された物体の一例を示す断面図である。

図5は、本発明の転写用機能性フィルムを用いた転写の際の剥離を説明するための図である。

図6は、実施例5における電気抵抗の測定を説明するための図である。

発明を実施するための形態

まず、本発明の転写用機能性フィルムについて説明する。

本発明の第1形態及び第2形態の転写用機能性フィルム（以下、単に機能性フィルムとも記す）の層構成例を図2及び図3に示す。

図2は、支持体(1)上に機能性層(4)が形成され、機能性層(4)上に接着剤層(5)が形成された機能性フィルムの層構成例を示す断面図である。

図3は、支持体(1)上に樹脂層(3)、機能性層(4)及び接着剤層(5)がこの順で形成された機能性フィルムの層構成例を示す断面図である。樹脂層(3)は、第1形態における剥離可能な中間層、第2形態における下地層すなわち剥離されない中間層である。第1形態の場合、支持体(1)の樹脂層(3)側の表面は剥離処理され、転写の際、支持体(1)と樹脂層(3)との間で剥離される。第2形態の場合、支持体(1)と樹脂層(3)との密着性が高く、転写の際、樹脂層(3)と機能性層(4)との間で剥離される。

本発明において、機能性層(4)には、特に限定されることなく、導電層、紫外線遮蔽層、赤外線遮蔽層、磁性層、強磁性層、誘電体層、強誘電体層、エレクトロクロミック層、エレクトロルミネッセンス層、絶縁層、光吸収層、光選択吸収層、反射層、反射防止層、触媒層、光触媒層等の各種の機能を有する層が含まれる。従って、本発明において、前記目的とする層を構成すべき機能性微粒子が用

いられる。機能性微粒子は、特に限定されることなく、凝集力を有する主として無機の微粒子が用いられる。本発明において、いずれの機能性フィルムの製造においても、以下に説明する塗布・圧縮成形法を適用することにより、十分な機械的強度を有する機能性塗膜が得られると共に、バインダー樹脂を大量に用いていた従来の塗布法におけるバインダー樹脂による弊害を解消することができる。その結果、目的とする機能がより向上する。

例えば、透明導電層の製造においては、酸化錫、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化カドミウム、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、フッ素ドープ酸化錫（FTO）、錫ドープ酸化インジウム（ITO）、アルミニウムドープ酸化亜鉛（AZO）等の導電性無機微粒子が用いられる。ITOがより優れた導電性が得られる点で好ましい。あるいは、ATO、ITO等の無機材料を硫酸バリウム等の透明性を有する微粒子の表面にコーティングしたものをを用いることもできる。これら微粒子の粒子径は、導電フィルムの用途に応じて必要とされる散乱の度合いにより異なり、また、粒子の形状により一概には言えないが、一般に $10\mu\text{m}$ 以下であり、 $1.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ がより好ましい。

この製造方法の適用によって、優れた導電性が得られる。本発明において、透明とは可視光を透過することを意味する。光の散乱度合いについては、導電層の用途により要求されるレベルが異なる。本発明では、一般に半透明といわれるような散乱のあるものも含まれる。

強磁性層の製造においては、 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Fe_3O_4 、 Co-FeO_x 、Baフェライト等の酸化鉄系磁性粉末や、 $\alpha\text{-Fe}$ 、 Fe-Co 、 Fe-Ni 、 Fe-Co-Ni 、 Co 、 Co-Ni 等の強磁性金属元素を主成分とする強磁性合金粉末等が用いられる。この製造方法の適用によって、磁性塗膜の飽和磁束密度が向上する。

誘電体層や強誘電体層の製造においては、チタン酸マグネシウム系、チタン酸バリウム系、チタン酸ストロンチウム系、チタン酸鉛系、チタン酸ジルコン酸鉛

系（PZT）、ジルコン酸鉛系、ランタン添加チタン酸ジルコン酸鉛系（PLZT）、ケイ酸マグネシウム系、鉛含有ペロブスカイト化合物等の誘電体ないしは強誘電体の微粒子が用いられる。この製造方法の適用によって、誘電体特性ないしは強誘電体特性の向上が得られる。

各種機能を発現する金属酸化物層の製造においては、酸化鉄（ Fe_2O_3 ）、酸化ケイ素（ SiO_2 ）、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）、二酸化チタン（ TiO_2 ）、酸化チタン（ TiO ）、酸化亜鉛（ ZnO ）、酸化ジルコニウム（ ZrO_2 ）、酸化タングステン（ WO_3 ）等の金属酸化物の微粒子が用いられる。この製造方法の適用によって、膜における金属酸化物の充填度が上がるため、各機能が向上する。例えば、触媒を担持させた SiO_2 、 Al_2O_3 を用いた場合には、実用強度を有する多孔質触媒層が得られる。 TiO_2 を用いた場合には、光触媒機能の向上が得られる。また、 WO_3 を用いた場合には、エレクトロクロミック表示素子での発色作用の向上が得られる。

また、エレクトロルミネッセンス層の製造においては、硫化亜鉛（ ZnS ）微粒子が用いられる。この製造方法の適用によって、塗布法による安価なエレクトロルミネッセンス層の製造を行うことができる。

本発明において、目的に応じて、上記各種の機能性微粒子から選ばれる機能性微粒子を分散した液を機能性塗料として用いる。この機能性塗料を支持体又は支持体上に設けられた中間層上に、塗布、乾燥し、機能性微粒子含有層を形成する。その後、前記機能性微粒子含有層を圧縮し、機能性微粒子の圧縮層を形成して、機能性層を得る。

導電性微粒子などの機能性微粒子を分散する液体としては、特に限定されることなく、既知の各種液体を使用することができる。例えば、液体として、ヘキサン等の飽和炭化水素類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン等のケ

トン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル等のエーテル類、N，N－ジメチルホルムアミド、N－メチルピロリドン（NMP）、N，N－ジメチルアセトアミド等のアミド類、エチレンクロライド、クロルベンゼン等のハロゲン化炭化水素等を挙げることができる。これらのなかでも、極性を有する液体が好ましく、特にメタノール、エタノール等のアルコール類、NMP等のアミド類のような水と親和性のあるものは、分散剤を使用しなくても分散性が良好であり好適である。これら液体は、単独でも2種以上の混合したものでも使用することができる。また、液体の種類により、分散剤を使用することもできる。

また、液体として、水も使用可能である。水を用いる場合には、樹脂層表面が親水性のものである必要がある。樹脂フィルムや樹脂層は通常疎水性であるため水をはじきやすく、均一な膜が得られにくい。このような場合には、水にアルコールを混合するとか、あるいは樹脂層の表面をコロナ処理などにより親水性にする必要がある。

用いる液体の量は、特に制限されず、前記微粒子の分散液が塗布に適した粘度を有するようにすればよい。例えば、前記微粒子100重量部に対して、液体100～100,000重量部程度である。前記微粒子と液体の種類に応じて適宜選択するとよい。

前記微粒子の液体中への分散は、公知の分散手法により行うとよい。例えば、サンドグラインダーミル法により分散する。分散に際しては、微粒子の凝集をほぐすために、ジルコニアビーズ等のメディアを用いることも好ましい。また、分散の際に、ゴミ等の不純物の混入が起こらないように注意する。

前記微粒子の分散液は、樹脂を含まないことが好ましい。すなわち、樹脂量＝0であることが好ましい。導電層においては、樹脂を用いなければ、樹脂によって導電性微粒子同士の接触が阻害されることがなく、また、微粒子の体積充填率が高くなる。従って、導電性微粒子相互間の導電性が確保され、得られる導電層

の電気抵抗値が低い。充填性を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、例えば、分散液中における樹脂の含有量の上限は、分散前の体積で表して、前記導電性微粒子の体積を100としたとき、25未満の体積である。

WO₃、微粒子やTiO₂微粒子などを用いた機能性層においても、樹脂を用いなければ、樹脂によって各微粒子同士の接触が阻害されることがないため、各機能の向上が図られる。微粒子間の接触が阻害されず各機能を損なわない程度の量であれば、樹脂を含むことも可能であるが、その量は、前記各微粒子の体積を100としたとき、例えば約80以下の体積である。

このように機能性層には圧縮時において（すなわち、前記微粒子の分散液中において）樹脂を用いないことが好ましく、用いるとしても少量が好ましい。用いる場合の樹脂量は、機能性層の目的に応じて、ある程度変化し得るので、適宜決定するとよい。

前記微粒子の分散液には、導電性や触媒作用などの各機能に要求される性能を満たす範囲内で、各種の添加剤を配合してもよい。例えば、紫外線吸収剤、界面活性剤、分散剤等の添加剤である。

支持体(1)として、圧縮工程の圧縮力を大きくしても割れることがない可撓性樹脂フィルムが好適である。樹脂フィルムは軽量であり、取扱いも容易である。本発明では、転写用機能性フィルムの製造において、高温での加圧工程や、焼成工程がないので、樹脂フィルムを支持体として用いることができる。

樹脂フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステルフィルム、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリカーボネートフィルム、アクリルフィルム、ノルボルネンフィルム（JSR（株）製、アートンなど）等が挙げられる。樹脂フィルムの他に、支持体として、布、紙等を用いることもできる。

図2の層構成の機能性フィルムの場合には、支持体(1)の機能性層(4)を形成すべき側の表面には、形成された機能性層(4)が支持体(1)から剥離可能な状態とするために、剥離処理を施すとよい。例えば、支持体表面にシリコン剥離剤等を塗布するとよい。

図3の層構成の第1形態機能性フィルムの場合には、転写の際、支持体(1)と樹脂層(3)との間で剥離されるために、樹脂層(3)を構成する樹脂材料と支持体(1)との相性により、支持体(1)の樹脂層(3)側の表面に剥離処理を施すとよい。

図3の層構成の第2形態機能性フィルムの場合には、転写の際、樹脂層(3)と機能性層(4)との間で剥離されるために、樹脂層(3)が比較的高い硬度、例えば鉛筆硬度2H以上4H以下を有することが好ましい。また、支持体(1)と樹脂層(3)との密着性が高いことが好ましい。第2形態における樹脂層(3)には比較的高い樹脂を用いることができ、このような樹脂としては、例えば、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、塩化ビニル樹脂、シリコン樹脂等の中から、比較的高い硬度が得られるものを用いる。樹脂層には、樹脂層の硬さを調整するためのシリカなどの微粒子を含ませることも可能である。圧縮後に、前記樹脂層を熱や紫外線などで硬化させてもよい。

第1形態及び第2形態の機能性フィルムにおける樹脂層(3)の樹脂は、機能性微粒子を分散した液に溶解しないものの方がよい。導電層においては、前記樹脂層が溶解すると毛管現象で、前記樹脂を含む溶液が導電性微粒子の周りにきてしまい、微粒子の充填率が下がるので、結果として、得られる導電層の電気抵抗値が上昇する。

前記機能性微粒子の分散液を前記樹脂層(3)又は支持体(1)上に塗布、乾燥し、導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を形成する。

前記微粒子分散液の塗布は、特に限定されることなく、公知の方法により行う

ことができる。例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョンノズル法、カーテン法、グラビアロール法、バーコート法、ディップ法、キスコート法、スクイズ法などの塗布法によって行うことができる。また、噴霧、吹き付けなどにより、樹脂層又は支持体上へ分散液を付着させることも可能である。

乾燥温度は分散に用いた液体の種類によるが、 $10 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 程度が好ましい。 10°C 未満では空気中の水分の結露が起こりやすく、 150°C を越えると樹脂フィルム支持体に変形する。また、乾燥の際に、不純物が前記微粒子の表面に付着しないように注意する。

塗布、乾燥後の導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層の厚みは、次工程の圧縮条件や最終導電フィルムなどの各機能性フィルムの用途にもよるが、 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 程度とすればよい。

このように、導電性微粒子などの機能性微粒子を液に分散させて塗布し、乾燥すると、均一な膜を作成しやすい。前記微粒子の分散液を塗布して乾燥させると、分散液中にバインダーが存在しなくても微粒子は膜を形成する。バインダーが存在しなくても膜となる理由は必ずしも明確ではないが、乾燥させて液が少なくなってくると毛管力のため、微粒子が互いに集まってくる。さらに微粒子であるということは比表面積が大きく凝集力も強いので、膜となるのではないかと考えている。しかし、この段階での膜の強度は弱い。また、導電層においては抵抗値が高く、抵抗値のばらつきも大きい。

次に、形成された導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を圧縮し、導電性微粒子などの機能性微粒子の圧縮層(4)を得る。圧縮することにより、膜の強度を向上させる。すなわち、圧縮することで導電性微粒子などの機能性微粒子相互間の接触点が増え接触面が増加する。このため、塗膜強度が上がる。微粒子は元々凝集しやすい性質があるので圧縮することで強固な膜となる。

導電層においては、塗膜強度が上がると共に、電気抵抗が低下する。触媒層に

においては、塗膜強度が上がると共に、樹脂を用いないか又は樹脂量が少ないので多孔質層となる。そのため、より高い触媒機能が得られる。他の機能性層においても、微粒子同士がつながった高い強度の膜とすることができる共に、樹脂を用いないか又は樹脂量が少ないので、単位体積における微粒子の充填量が多くなる。そのため、より高いそれぞれの機能が得られる。

圧縮は 44 N/mm^2 以上の圧縮力で行うことが好ましい。 44 N/mm^2 未満の低圧であれば、導電性微粒子含有層などの機能性微粒子含有層を十分に圧縮することができず、例えば導電性に優れた導電層が得られにくい。 135 N/mm^2 以上の圧縮力がより好ましく、 180 N/mm^2 の圧縮力が更に好ましい。圧縮力が高いほど、塗膜強度が向上し、支持体との密着性が向上する。導電層においては、より導電性に優れた層が得られ、また、導電層の強度が向上し、導電層と樹脂層との密着性も強固となる。圧縮力を高くするほど装置の耐圧を上げなくてはならないので、一般には 1000 N/mm^2 までの圧縮力が適当である。

また、圧縮を前記支持体に変形しない温度で行うことが好ましい。例えば、前記支持体が樹脂フィルムの場合、前記樹脂のガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。

圧縮は、特に限定されることなく、シートプレス、ロールプレス等により行うことができるが、ロールプレス機を用いて行うことが好ましい。ロールプレスは、ロールとロールの間に圧縮すべきフィルムを挟んで圧縮し、ロールを回転させる方法である。ロールプレスは均一に高圧がかけられ、シートプレスよりも生産性が良く好適である。

ロールプレス機のロール温度は生産性の点から常温（人間が作業しやすい環境）が好ましい。加温した雰囲気やロールを加温した圧縮（ホットプレス）では、圧縮圧力を強くすると樹脂フィルムが伸びてしまうなどの不具合が生じる。加温下で支持体の樹脂フィルムが伸びないようにするため、圧縮圧力を弱くすると、塗膜の機械的強度が低下する。導電層においては、塗膜の機械的強度が低下し、

電気抵抗が上昇する。ロールプレス機で連続圧縮した場合に、発熱によりロール温度が上昇しないように温度調節することも好ましい。

微粒子表面の水分の付着をできるだけ少なくしたいというような理由がある場合に、雰囲気相対湿度を下げるために、加温した雰囲気としてもよいが、温度範囲はフィルムが容易に伸びてしまわない範囲内である。一般にはガラス転移温度（二次転移温度）以下の温度範囲となる。湿度の変動を考慮して、要求される湿度になる温度より少し高めの温度にすればよい。

なお、樹脂フィルムのガラス転移温度は、動的粘弾性を測定して求められ、主分散の力学的損失がピークとなる温度を指す。例えば、PETフィルムについて見ると、そのガラス転移温度はおよそ110℃前後である。

ロールプレス機のロールは、強い圧力がかけられることから金属ロールが好適である。また、ロール表面が柔らかいと、圧縮時に微粒子がロールに転写することがあるので、ロール表面をハードクロムやセラミック溶射膜、TiNなどのイオンプレーティングにより得た膜、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）等の硬質膜で処理することが好ましい。

このようにして、導電性微粒子などの機能性微粒子の圧縮層(4)が形成される。導電性微粒子などの機能性微粒子圧縮層の厚みは、用途にもよるが、0.1～10μm程度とすればよい。また、10μm程度の厚い圧縮層を得るために、微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行っても良い。さらに、本発明において、支持体の両面に導電層などの各機能性層を形成することも勿論可能である。

本発明の第1形態及び第2形態の機能性フィルムにおいて、機能性微粒子圧縮層(4)が、少なくとも2層の異なる機能性微粒子の圧縮層から構成されていてもよい。

多層機能性層の目的や用途に応じて、異なる機能を有する複数の機能性層を組み合わせることで多層構造とするとよい。複数の機能性層の組み合わせによって、例え

ば、太陽電池用、エレクトロルミネッセンス素子用、エレクトロクロミック素子用等の多層機能性層が得られる。

具体的には、太陽電池用としては、順に透明導電層、透明絶縁体層、I族III族IV族からなるカルコバルライト構造半導体層、金属電極という多層構造が例示される。

分散型直流動作エレクトロルミネッセンス素子用としては、順に透明導電層、EL発光層、背面電極という多層構造が例示される。

透過型エレクトロクロミック素子用としては、順に透明導電層、第1発色層、誘電体層、第2発色層、透明導電層という多層構造が例示される。

これら以外にも、種々の用途に応じた種々の多層構造が考えられる。

多層構造は、対応する機能性微粒子の分散液の塗布、乾燥、圧縮の一連の操作を繰り返し行うことによって得られる。多層機能性層を構成する各層の全てが必ずしも圧縮層である必要はない。例えば、太陽電池用の場合に、透明導電層、透明絶縁体層、半導体層を圧縮により形成し、金属電極を蒸着により形成してもよい。

本発明の第1形態及び第2形態の転写用機能性フィルムにおいて、前記機能性層(4)上に接着剤層(5)を形成する。接着剤層(5)は、アクリル系モノマー(M)とシリコン系樹脂(S)とを少なくとも含む接着剤組成物から形成される。接着剤組成物は、初期の良好なタック性のために、好ましくはアクリル系樹脂(P)を含む。

接着剤層が、アクリル系樹脂(P)とアクリル系モノマー(M)とを含むことにより、接着剤組成物溶液を塗布し乾燥しただけでタック感のある接着剤層が得られ、転写用機能性フィルムの転写対象物体表面への貼り付けを確実に行うことができる。そして、貼り付けた後に接着剤層を紫外線等の活性エネルギー線照射により硬化させ、硬い硬化層が得られ、転写用機能性フィルムの支持体の剥離を

容易に行うことができる。アクリル系樹脂（P）は、ガラス転移温度 T_g が30℃以上のものが好ましい。接着剤層が、シリコン系樹脂（S）を含むことにより、支持体の剥離後の高温での焼成によって硬化層中のアクリル系樹脂成分が消失した後も、 SiO_2 を主体とする接着層によって、機能性層の転写対象物体表面への確実な接着を維持することができる。この場合の焼成後の接着層は、必ずしも完全な層である必要はなく、例えば、機能性層と物体との間に疎らに存在していてもよい。

初期の良好なタック性、硬化後の硬さ、及び焼成後の優れた接着性能を得るために、接着剤層は、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）とを、固形分として重量比率 $P/M = 0/10 \sim 8/2$ で含み、シリコン系樹脂（S）を、固形分として、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）の合計（ $P+M$ ）に対する重量比率 $S/(P+M) = 0.01/100 \sim 50,000/100$ で含むことが好ましい。アクリル系モノマー（M）は常温で液体であるので、アクリル系樹脂（P）が含まれない場合には、初期タック性はシリコン系樹脂（S）のみが担うことになる。常温で固体であるアクリル系樹脂（P）が含まれる場合には、アクリル系樹脂（P）による初期タック性が得られる。アクリル系樹脂（P）による初期タック性を得るためには、 $P/M = 2/8 \sim 8/2$ であることが好ましい。 P/M が $8/2$ よりも大きくなると、初期タック性が低下する傾向にあり、 P/M が $2/8$ よりも小さくなると、接着剤組成物溶液の粘性が低くなりすぎ貼り付け時に不都合が生じることがある。また、 $S/(P+M)$ が $0.01/100$ よりも小さくなると、焼成後の接着性能が低下する傾向にあり、 $S/(P+M)$ が $50,000/100$ よりも大きくなると、初期タック性が少なくなる傾向にある。より好ましくは、接着剤層は、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）とを、重量比率 $P/M = 2/8 \sim 8/2$ で含み、シリコン系樹脂（S）を、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）の合計（ $P+M$ ）に対する重量比率 $S/(P+M) = 0.5/100 \sim 100/100$ で含む。

アクリル系樹脂（P）としては、公知のものを用いることができ、例えばアクリル樹脂 103B、1BR-305（いずれも大成化工（株）製）等が挙げられる。アクリル系モノマー（M）としては、公知のものを用いることができ、例えば、KAYARAD GPO-303、KAYARAD TMPTA、KAYARAD THE-330（いずれも日本化薬（株）製）等の3官能以上のアクリル系モノマーが挙げられる。

シリコン系樹脂（S）としては、ストレートシリコン、シリコンアクリル、シリコンエポキシなど、公知の種々のものを用いることができ、例えばフレッセラN（松下電工（株）製）、TSR-144（GE東芝シリコン（株）製）等が挙げられる。シリコン樹脂は、ワニスの状態では液状であるが、溶剤が揮発すると固形物になる。シリコン樹脂は一般的に不揮発性であり、焼成することで、二酸化珪素あるいは一部のSiに有機残基を有する二酸化珪素類似物質となる。シリコンモノマーは液状で揮発性があり、このため、焼成時に揮発してしまう。そこで、本発明ではシリコン樹脂を用いる。

また、転写時に機能性層を付与すべき対象物体と接着剤層との密着性を高めるなどの要求がある場合には、接着剤層にシリコン樹脂と共にシリコンモノマーを加えてもよい。

接着剤層中には、通常、さらに光重合開始剤が含まれる。光重合開始剤としては、種々のものを用いることができ、例えば、KAYACURE DETX-S（日本化薬（株）製）が挙げられる。光重合開始剤の量は、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）の合計（P+M）重量に対して、0.01～20重量%程度とすればよい。接着剤層が紫外線等の活性エネルギー線照射によって硬化することによって、転写用機能性フィルムを対象物体に接着させる際の生産性が高まる。また、光重合開始剤として、アクリル系モノマーに光重合開始剤を加えた公知のものを用いてもよい。アクリル系モノマーに光重合開始剤を加えたものとしては、例えば、紫外線硬化型樹脂SD-318（大日本インキ化学工業（株）製）、XNR5535（ナガセケムテックス（株）製）等が挙げられる。

接着剤中には、必要に応じて、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤等の添加剤を含ませてもよい。

本発明の転写用機能性フィルムの接着剤層(5)上に剥離フィルムを付与し、使用時まで接着剤層面を保護してもよい。

接着剤層(5)の形成は、機能性層(4)上への接着剤組成物溶液の塗布により行うことができる。また、別に用意した剥離処理された剥離用支持体上に接着剤層を形成し、剥離用支持体上のこの接着剤層と、支持体(1)上の機能性層(4)とが接するようにラミネートして接着(密着)させることによって、機能性層(4)上に接着剤層(5)を設けてもよい。この場合には、接着剤層(5)の形成と同時に、接着剤層上に剥離用支持体が付与され、使用時まで接着剤層面が保護される。機能性層(4)中には、接着剤の一部が含浸される。接着剤層の厚みは、接着剤のタック性などによるが、焼成前において、 $0.1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 程度とすればよく、 $1\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ がより好ましい。

本発明においては、前記機能性微粒子の圧縮層の形成後、接着剤層の形成前に、前記機能性微粒子の圧縮層を熱処理することも好ましい。熱処理によって、樹脂層に残った圧縮層形成時の内部応力が緩和され、機能性フィルムの各種物質や各種溶剤に対する耐蝕性が向上する。

熱処理の条件は、適宜選定すればよい。熱処理温度は、内部応力の緩和のために 50°C 以上が好ましく、 80°C 以上がより好ましい。熱処理温度の上限値は、例えば支持体に樹脂フィルムを用いたものでは通常 130°C である。熱処理時間も、通常は1分 \sim 100時間、好ましくは10分 \sim 50時間、更に好ましくは30分 \sim 25時間の範囲である。熱処理時の雰囲気は、真空中、減圧中、空气中、窒素ガス中、アルゴン等の不活性ガス中のいずれであってもよい。

次に、本発明の機能性層が付与された物体及びその製造方法について説明する。上述の第1形態及び第2形態の機能性フィルムの機能性層(4)が付与された本

発明の物体の層構成例を図4に示す。

図4は、対象物体(6)表面に接着剤層(5)を介して機能性層(4)が付与された層構成例を示す断面図である。すなわち、図4は、図2に示す機能性フィルムを用いて、あるいは図3に示す第2形態機能性フィルムを用いて、機能性層(4)を転写させた例を示す。

本発明の機能性層が付与された物体を得るには、まず、上述の機能性フィルムの機能性層(4)を支持体(1)から対象物体(6)上に転写する。すなわち、機能性フィルムを対象物体(6)面に、支持体(1)が外側となるように機能性フィルムの接着剤層(5)を介して貼り付け、貼り付け後、接着剤層(5)を好ましくは紫外線照射により硬化させ、その後、機能性フィルムの支持体(1)を剥離する。転写後に、焼成して、より高機能を発現する機能性層とする。転写に際して、対象物体(6)面に予め、接着剤層(5)に用いたのと同様な接着剤を塗布しておいてもよい。

図5は、転写の際の剥離を説明するための図である。図5において、(a)は図3に示した第1形態又は第2形態の機能性フィルムを転写対象物体(6)表面に貼り付けた状態を示す。尚、本発明において「剥離可能」や「剥離されない」という用語は、以下に説明するように対象物体上に転写する際の挙動を表わすために用いたものである。従って絶対的な接着の強度を意味するものではない。

図5を例として本発明における各層の関係を説明する。樹脂層(3)と機能性層(4)の密着については、樹脂層(3)に接する機能性層(4)の機能性微粒子の一部が圧縮により樹脂層(3)に埋め込まれるために機能性層(4)が樹脂層(3)に密着すると考えている。よって圧縮圧力が高い方が両層(3)(4)の密着性は高い傾向にあり、また、樹脂層(3)が柔らかい傾向の方が両層(3)(4)の密着性は高い。機能性微粒子の種類、形状、粒径等により密着力は変化し、圧縮時に機能性微粒子層に含まれる樹脂の有無や種類によっても変化する。

図5では、支持体(1)と樹脂層(3)との界面(界面Iとする)、樹脂層(3)と

機能性層(4)との界面(界面IIとする)、機能性層(4)と接着剤層(5)との界面(界面IIIとする)、接着剤層(5)と対象物体(6)との界面(界面IVとする)が存在する。本発明において、界面Iでの密着性を他のいずれの界面の密着性よりも低くすることにより、第1形態の発明が達成できる。また、界面IIでの密着性を他のいずれの界面の密着性よりも低くすることにより、第2形態の発明が達成される。

界面Iでの密着性を他の界面の密着性より低くするためには、支持体(1)と樹脂層(3)との密着性を低くするとよい。このために転写の際、支持体(1)と樹脂層(3)との間で剥離されるために、支持体(1)の樹脂層(3)側の表面に剥離処理を行えばよい。また、他の界面の密着性を高めればよい。樹脂層(3)と機能性層(4)の密着性を高めるためには比較的柔らかい樹脂層とすればよい。

界面IIでの密着性を他の界面の密着性より低くするためには、樹脂層(3)と機能性層(4)との密着性を低くすればよい。樹脂層(3)の硬度を比較的高くすると、圧縮層と樹脂層の密着性が低くなってくる。ただし、樹脂層(3)をハードコートのように硬いようなものにすると密着性が低くなり過ぎる。一般的には、樹脂層(3)が比較的の高い硬度、例えば2H～4H程度の鉛筆硬度を有することが好ましい。また、他の界面の密着性を高めればよい。支持体(1)と樹脂層(3)との密着性を高めるために、支持体(1)面に易接着処理(例えばコロナ処理)をして密着性を高めてもよい。

支持体(1)を剥離する際に、第1形態の機能性フィルムの場合は、支持体(1)と柔らかい樹脂層(3)の間で剥離が起こる(図中、矢印I')。機能性層(4)と柔らかい樹脂層(3)との密着性は良く、機能性層(4)と樹脂層(3)の間での剥離は起こらない。従って、(b)に示すように、対象物体(6)表面に接着剤層(5)を介して機能性層(4)が付与され、機能性層(4)上に樹脂層(3)が存在する。

この転写操作の後、焼成することにより、樹脂層(3)が有機物成分のみからなる樹脂の場合には、樹脂層(3)は消失する。樹脂層(3)がSi(ケイ素)を含む

樹脂の場合には、焼成によってシロキサン結合が形成され、樹脂層(3)はハードコートとなる。

支持体(1)を剥離する際に、第2形態の機能性フィルムの場合は、機能性層(4)と硬い樹脂層(3)との密着性は低く、樹脂層(3)と機能性層(4)の間で剥離が起こる(図中、矢印II)。従って、(c)に示すように、対象物体(6)表面に接着剤層(5)を介して機能性層(4)が付与され、機能性層(4)表面は露出状態である。この転写操作の後、焼成することにより、機能性層(4)が付与された物体(6)が得られる。第2形態の機能性フィルムは、物体表面に露出された機能性層を付与したい場合に好適である。

主に樹脂層(3)の材料、硬さを選択することによって、第1形態又は第2形態の機能性フィルムを作成することができる。

対象となる物体(6)には、特に限定されることなく、焼成時に消失しない種々のものが含まれる。例えば、均一厚みの塗布層を形成しにくい板状の可撓性に乏しい物体ないしは支持体、圧縮層を直接的には形成しにくいガラスやセラミックス、金属のような物体等が含まれる。例えば、CRT表面は、帯電防止、電磁波遮蔽、反射防止等の処理が求められており、CRTは本発明における対象物体の具体例として挙げられる。

機能性層の転写に際して、転写対象物体を予め表面処理しておいてもよい。例えば、転写対象物体がガラスの場合、その表面をシランカップリング剤等で表面処理してもよい。

本発明においては、機能性層の転写後に、焼成して、より高機能を発現する機能性層とする。焼成は、機能性微粒子の種類にもよるが、例えば、空気雰囲気下において、250～2000℃、好ましくは350～1200℃程度で行うとよい。この際、転写された対象物体の耐熱温度を考慮する。また、例えば250～600℃程度の比較的低温で焼成した後に、より高い温度でさらに焼成してもよい。

高温での熱処理によって、機能性層中の機能性微粒子の充填率が高くなると共に焼結を伴い、より高機能が得られる。

転写用機能性フィルムにおいて機能性層中には接着剤の一部が含浸し、含浸した接着剤は硬化処理により硬化している。アクリル系成分等の有機物成分は、焼成によって消失する。一方、シリコーン樹脂成分は、焼成によって、二酸化珪素あるいは一部のSiに有機残基を有する二酸化珪素類似物質となる。このように焼成の際、樹脂は体積収縮を伴い、その収縮力で機能性微粒子の充填率が高くなる。焼成温度が高ければ、機能性微粒子のネック成長が起こり、より充填率が高くなる。導電層の場合においては、樹脂の体積収縮により導電性微粒子の充填率が高くなり、導電性微粒子同士の接触が強くなり、電気抵抗値は焼成前に比べるとより低くなる。焼成温度が高ければ、導電性微粒子のネック成長が起こり、より充填率が高くなり、より低い電気抵抗値が得られる。

また、本発明の転写用機能性フィルムの接着剤層、又は対象物体表面に予め設けておく接着剤層には、シリコーン系樹脂(S)が含まれるので、高温焼成によっても、機能性層と転写対象物体表面との確実な接着を維持することができる。すなわち、接着剤層中のアクリル系成分等の有機物成分は焼成によって消失するが、シリコーン樹脂成分は、焼成によって、二酸化珪素あるいは一部のSiに有機残基を有する二酸化珪素類似物質となる。二酸化珪素あるいは二酸化珪素類似物質は実質的に無機物質であり融点が高く、かなり高温の環境でも固体であり、機能性層と対象物体間に残るので、確実な接着を維持することができる。

機能性層は機能性微粒子の圧縮層であるから、非常に微視的に見れば、機能性層の表面には凹凸がある。接着剤層中におけるシリコーン系樹脂量が少ない場合は、焼成後の接着層を極めて薄くできる。このため、機能性層表面の凸部と対象物体とを接触させることができる。一方、接着剤層中におけるシリコーン系樹脂量を多くすることによって、焼成後の接着層が厚くなり、例えばガラス(対象物体)からのナトリウムイオンの機能性層への拡散を防ぐことができる。

本発明において、接着剤層に無機微粒子を含有させてもよい。例えば、ITO導電層上に酸化チタン層を接着剤層を介して転写によって形成し、ITO導電層と酸化チタン層とを電氣的に接続したい場合がある。このような場合に、接着剤層中に、ITO微粒子、酸化チタン微粒子等の微粒子の1種類もしくは数種類含有させておくと、接着剤層が比較的厚くても、ITO導電層と酸化チタン層との電氣的接続が得られる。

また、接着剤層中におけるシリコン系樹脂量が少ない場合は多い場合に比べると、機能性層中に含浸するシリコン系樹脂量も少なくなり、焼成後の機能性層中の空隙も大きくなる。焼成後に空隙に別途樹脂等を含浸させてもよい。透明導電膜の場合には、焼成後に透明物質を含浸させることによって、散乱を低下させることができ、すなわち、ヘイズが向上する。

また、焼成の後、アニーリング処理を行うことも好ましい。アニーリング処理は、転写・焼成された対象物体を、例えば200～300℃の減圧下に、あるいは200～700℃の窒素雰囲気下又は水素雰囲気下に置くことにより行うとよい。アニーリング処理により、酸素欠損状態を生じさせ、導電層の場合は電気抵抗値がより下がる。

以上のようにして、表面に、二酸化珪素を主成分とする接着層を有し、前記接着層上に機能性微粒子の圧縮層を有し、前記圧縮層は焼成されている物体を形成することができる。

また、変形例として、本発明の接着剤層(5)が設けられた転写用機能性フィルムの代わりに、接着剤層が設けられていない以外は全く同様の転写用機能性フィルムを用いてもよい。この場合には、機能性層を付与すべき対象物体表面に予め、接着剤層(5)に用いたのと同様な接着剤を塗布しておき、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、機能性層の転写及び焼成を行う。

実施例

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

〔実施例1〕

図3に示すように、支持体(1)上に樹脂層(3)、導電層(4)及び接着剤層(5)をこの順で有する第2形態の転写用導電性フィルムを作成した。

(硬い樹脂層の形成)

75 μ m厚のPETフィルム(1)(HSL、帝人デュポンフィルム製)にコロナ処理して純水の接触角が39°になるようにした。フレッセラN(松下電工製)のA液100重量部とB液300重量部を混合し、樹脂層用の塗布液とした。PETフィルム(1)のコロナ処理された面に前記塗布液を塗布、乾燥し、90℃、24時間で硬化させ、1 μ m厚のシリコン樹脂層(3)を形成した。

(導電層の形成)

一次粒径が5～30nmのITO微粒子SUF P-HX(住友金属鉱山(株)製)100重量部にエタノール300重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を前記樹脂層(3)上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥した。得られたフィルムを、以降において、圧縮前ITOフィルムと称する。ITO含有塗膜の厚みは1.7 μ mであった。

まず、圧縮圧力の確認のための予備実験を行った。

一対の直径140mmの金属ロール(ロール表面にハードクロムめっき処理が施されたもの)を備えるロールプレス機を用いて、ロールを回転させず且つ前記ロールの加熱を行わないで、室温(23℃)にて前記圧縮前ITOフィルムを挟み圧縮した。この時、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力は660N/mmであった。次に、圧力を解放し、圧縮された部分のフィルム長手方向の長さを調

べたら1.9 mmであった。この結果から、単位面積あたりに347 N/mm²の圧力で圧縮したことになる。

次に、予備実験に使用したものと同様の前記圧縮前ITOフィルムを金属ロール間に挟み前記条件で圧縮し、ロールを回転させ5 m/分の送り速度で圧縮した。このようにして、圧縮されたITOフィルムを得た。ITO圧縮層すなわち導電層(4)の厚みは1.0 μmであった。

(接着剤層の形成)

フレッセラN(松下電工製)のB液100重量部をステンレス製バットに入れて溶剤を蒸発させて、17重量部のシリコン樹脂を得た。これにトルエン22.5重量部を加え、シリコン樹脂溶液を得た。アクリル樹脂103B(T_g: 約40℃、固形分濃度: 50重量%、大成化工(株)製)98重量部に、紫外線硬化型樹脂SD-318(大日本インキ化学工業(株)製)50重量部と、前記シリコン樹脂溶液2.5重量部と、メチルエチルケトン183重量部とを加えて、接着剤層用塗布液とした。前記塗布液を、前記ITOフィルムの圧縮層(4)上に塗布、乾燥して、4 μm厚の接着剤層(5)を形成した。接着剤層(5)を指でさわったところ、タック感があった。このようにして、転写用導電性フィルムを得た。

(ガラス板への導電層の転写)

まず、対象ガラス板の表面処理を行った。シランカップリング剤KBM503(信越化学工業(株)製)100重量部に、酢酸(1N)0.9重量部と水21重量部を加え、加水分解した。加水分解されたシランカップリング剤液1重量部にエタノール100重量部を加え、表面処理液とした。前記表面処理液を綿棒を用いてガラス板上に塗布し、乾燥した。ガラス板を110℃の雰囲気中に5分間おいて、シランカップリング剤とガラスとを反応させた。その後、ガラス板上の余剰のシランカップリング剤を、エタノールを含ませた布で拭き取った。

次に、得られた転写用導電性フィルムを、接着剤層(5)が表面処理されたガラ

ス板に接するようにラミネーターにて貼り付けた。紫外線を照射して、接着剤層(5)を硬化させ、硬化後に支持体PETフィルム(1)を剥がした。接着剤層(5)は非常に強固であった。

(転写後の焼成)

硬化後に、導電層(4)が付与されたガラス板を、空气中500℃の雰囲気中に1時間おいて、接着剤層(5)中の有機分を燃焼させた。その後、2時間かけて雰囲気温度を200℃に下げた。次に、ガラス板を200℃で減圧下(0.1気圧)の雰囲気に入れて、5時間かけて温度を50℃に下げた。ガラス板を取り出して、室温(23℃)に下げた。硬化後においても、接着剤層(5)は非常に強固であった。このようにして、図4に示すように、ガラス板(6)上に接着剤層(5)を介して導電層(4)が付与された。

(電気抵抗)

非接触型抵抗測定装置(MODEL 717B、コペル電子(株)製)を用いて、導電層(4)の電気抵抗を測定したところ、100Ω/□であった。

[実施例2]

接着剤層用塗布液の組成を、

アクリル樹脂103B：90重量部

紫外線硬化型樹脂SD-318：50重量部

前記シリコーン樹脂溶液：12.5重量部

メチルエチルケトン：181重量部

とした以外は、実施例1と同様にして、転写用導電性フィルムを得た。得られた転写用導電性フィルムの接着剤層を指でさわったところ、タック感があった。得られた転写用導電性フィルムを用いて、実施例1と同様にして、ガラス板への導電層の転写、焼成を行った。硬化後においても、接着剤層(5)は非常に強固であった。導電層(4)の電気抵抗は、100Ω/□であった。

〔実施例 3〕

接着剤層用塗布液の組成を、

アクリル樹脂 103B : 80 重量部

紫外線硬化型樹脂 SD-318 : 50 重量部

前記シリコーン樹脂溶液 : 25 重量部

メチルエチルケトン : 178 重量部

とした以外は、実施例 1 と同様にして、転写用導電性フィルムを得た。得られた転写用導電性フィルムの接着剤層を指でさわったところ、タック感があった。得られた転写用導電性フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、ガラス板への導電層の転写、焼成を行った。硬化後においても、接着剤層 (5) は非常に強固であった。導電層 (4) の電気抵抗は、 $100\ \Omega/\square$ であった。

〔実施例 4〕

実施例 1 で用いたのと同じ転写用導電性フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、ガラス板への導電層の転写を行った。接着剤層 (5) の硬化後に、導電層 (4) が付与されたガラス板を、空气中 500°C の雰囲気中に 1 時間おいて、接着剤層 (5) 中の有機分を燃焼させた。その後、 500°C の窒素雰囲気として 3 時間かけて雰囲気温度を 40°C に下げ、ガラス板を取り出して、室温 (23°C) に下げた。硬化後においても、接着剤層 (5) は非常に強固であった。導電層 (4) の電気抵抗は、 $100\ \Omega/\square$ であった。

〔比較例 1〕

接着剤層用塗布液中にシリコーン樹脂溶液を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様にして、転写用導電性フィルムを得た。得られた転写用導電性フィルムの接着剤層を指でさわったところ、タック感があった。得られた転写用導電性フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、ガラス板への導電層の転写、焼成を行っ

た。焼成前には接着剤層は非常に強固であったが、焼成後には接着剤層が消失してしまい、導電層がガラス板から剥がれてしまった。

〔比較例 2〕

圧縮操作を行わなかった以外は、実施例 1 と同様にして、転写用導電性フィルムを得た。得られた転写用導電性フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、ガラス板への導電層の転写、焼成を行った。焼成後においても、接着剤層 (5) は非常に強固であった。導電層 (4) の電気抵抗は、 $500\ \Omega/\square$ であった。

〔比較例 3〕

実施例 1 で用いたのと同じ転写用導電性フィルムを用いて、実施例 1 と同様にして、ガラス板への導電層の転写を行った。しかし、転写後の焼成は行わなかった。接着剤層 (5) は非常に強固であった。導電層 (4) の電気抵抗は、 $250\ \Omega/\square$ であった。

〔実施例 5〕

この例では、実施例 1 で用いたのと同じ転写用導電性フィルムと、以下に示すように得た転写用酸化チタンフィルムとを用いて、対象ガラス上に導電層と酸化チタン層とを形成した。湿式太陽電池（グレッツェル電池）用電極を想定した例である。

支持体上に樹脂層及び酸化チタン圧縮層をこの順で有する転写用酸化チタンフィルムを作成した。

（硬い樹脂層の形成）

75 μm 厚の PET フィルム（HSL、帝人デュポンフィルム製）にコロナ処理して純水の接触角が 39° になるようにした。フレッセラ N（松下電工製）の A 液 100 重量部と B 液 300 重量部を混合し、樹脂層用の塗布液とした。PE

Tフィルムのコロナ処理された面に前記塗布液を塗布、乾燥し、90℃、24時間で硬化させ、1μm厚のシリコン樹脂層を形成した。

(酸化チタン圧縮層の形成)

一次粒径が5～40nmの酸化チタン微粒子100重量部にエタノール900重量部を加え、メディアをジルコニアビーズとして分散機にて分散した。得られた塗液を前記樹脂層上に、バーコーターを用いて塗布し、50℃の温風を送って乾燥した。圧縮前の酸化チタン含有塗膜の厚みは2.6μmであった。この酸化チタン含有塗膜を、フィルム幅方向の単位長さ当たりの圧力330N/mm(単位面積あたりに183N/mm²)の圧力で圧縮し、酸化チタン圧縮層を得た。酸化チタン圧縮層の厚みは1.5μmであった。このようにして、転写用酸化チタンフィルムを得た。

(ガラス板への導電層の転写・焼成)

実施例1で用いたのと同じ転写用導電性フィルムを用いて、実施例1と同様に、ガラス板(6)への導電層の転写を行った。接着剤層(5)の硬化後に、導電層(4)が付与されたガラス板を、空气中500℃の雰囲気中に1時間おいて、接着剤層(5)中の有機分を燃焼させた。その後、雰囲気温度を下げ、ガラス板を取り出した。硬化後においても、接着剤層(5)は非常に強固であった。

(接着剤塗布液)

アクリル樹脂103B：96重量部

紫外線硬化型樹脂SD-318：50重量部

実施例1で用いたのと同じシリコン樹脂溶液：5重量部

メチルエチルケトン：182重量部

(導電層上への酸化チタン層の転写・焼成)

ガラス板(6)上のITO導電層(4)上に、上記組成の接着剤塗布液を塗布、乾燥した。次に、転写用酸化チタンフィルムを、酸化チタン圧縮層(14)とこの接着剤塗布層(15)とが接するようにラミネーターにて貼り付けた。ガラス面側から紫

外線を照射して、接着剤層(15)を硬化させ、硬化後に支持体PETフィルムを剥がした。硬化後に、導電層(4)及び酸化チタン層(14)が付与されたガラス板(6)を空气中500℃で1時間焼成し、その後、2時間かけて雰囲気温度を200℃に下げた。次に、ガラス板を200℃で減圧下(0.1気圧)の雰囲気に入れて、5時間かけて温度を50℃に下げた。ガラス板を取り出して、室温(23℃)に下げた。このようにして、ガラス板(6)上に接着剤層(5)を介して導電層(4)が付与され、さらに接着剤層(15)を介して酸化チタン層(14)が付与された。なお、ITO導電層上への接着剤塗布液の塗布及び酸化チタン層の転写は、ITO導電層の全面には行わず、ITO導電層の一部の面は露出させておいた。図6(b)参照。

(電気抵抗の測定)

図6を参照して説明する。

2本端子のあるテスター(T)を用意して、そのうちの1本の端子をワニ口クリップ(t1)にした。20μm厚みのアルミニウム箔を幅1mm、長さ15mmの長方形に切り出し(AL)、長手方向の一端から1mmのところまで直角に折り曲げ、1mm四辺の正方形端部(e)を作った。アルミニウム箔(AL)長手方向の他端から4mmのところをワニ口クリップ(t1)で挟んだ。図6(a)参照。

ITO導電層(4)の露出部分に、ワニ口クリップではないテスターの他の端子(t2)を当て、そこから50mm離れた酸化チタン層(14)面に、ワニ口クリップ(t1)で挟んだアルミニウム箔(AL)の正方形端部(e)をその正方形面が酸化チタン層(14)面に接するように当てて、電気抵抗値の測定した。図6(b)参照。電気抵抗は、300MΩ/□であった。よって、酸化チタン層(14)とITO導電層(4)とは、電氣的に接触していた。

上記実施例では、無機微粒子としてITO微粒子を用いて、透明導電層を有する転写用機能性フィルムを作製し、その導電層をガラス板に付与した例を示した。

。上記実施例と同様にして、種々の性質を有する無機微粒子を用いて、種々の無機機能性層を有する転写用機能性フィルムを作製することができる。もちろん、対象物体としても機能性層の付与の必要な種々のものを選択することができる。そのため、前述の実施例はあらゆる点で単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

産業上の利用可能性

本発明によれば、塗布、圧縮という簡便な操作で、優れた性能の機能性層を有し、高温処理後においても優れた接着能を有する接着剤層を有する転写用機能性フィルムが得られる。本発明によれば、前記転写用機能性フィルムを用いて、対象物体表面への転写後に焼成することにより、より高い機能を有する機能性層が確実に形成される。特に本発明は、板材のように可撓性に乏しい物体に均一厚みの機能性層を付与する場合に利点がある。

本発明は、物体表面への種々の機能性層の形成に適用できるが、特に透明導電層の形成に好ましく適用できる。

請 求 の 範 囲

1. 支持体上に前記支持体とは剥離可能な機能性層を少なくとも有し、前記機能性層は機能性微粒子の圧縮層であり、且つ前記機能性層上に、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層が設けられた転写用機能性フィルム。

2. 前記接着剤層は、さらにアクリル系樹脂（P）を含む、請求の範囲第1項に記載の転写用機能性フィルム。

3. 前記接着剤層は、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）とを、重量比率 $P/M = 0/10 \sim 8/2$ で含み、シリコン系樹脂（S）を、アクリル系樹脂（P）とアクリル系モノマー（M）の合計（ $P+M$ ）に対する重量比率 $S/(P+M) = 0.01/100 \sim 50,000/100$ で含む、請求の範囲第1項に記載の転写用機能性フィルム。

4. 前記機能性微粒子の圧縮層は、機能性微粒子を分散した液を支持体又は中間層上に、塗布、乾燥して形成された機能性微粒子含有層を圧縮することにより得られたものである、請求の範囲第1項に記載の転写用機能性フィルム。

5. 前記機能性微粒子の圧縮層は、 44 N/mm^2 以上の圧縮力で圧縮することにより得られたものである、請求の範囲第1項に記載の転写用機能性フィルム。

6. 前記機能性微粒子は導電性微粒子であり、前記機能性微粒子の圧縮層は導電層である、請求の範囲第1～5項のうちのいずれか1項に記載の転写用機能性フィルム。

7. 機能性層を付与すべき対象物体表面に、請求の範囲第1項に記載の転写用機能性フィルムを前記フィルムの接着剤層を介して貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことにより得られる、機能性層が付与された物体。

8. 機能性層を付与すべき対象物体表面に、請求の範囲第1項に記載の転写用機能性フィルムを前記フィルムの接着剤層を介して貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことを特徴とする、機能性層が付与された物体を製造する方法。

9. 表面に接着層を有し、前記接着層上に機能性微粒子の圧縮層を有し、前記圧縮層は焼成されている物体。

10. 前記接着層は、二酸化珪素を主成分とする、請求の範囲第9項に記載の物体。

11. 支持体上に前記支持体とは剥離可能な機能性層を少なくとも有し、前記機能性層は機能性微粒子の圧縮層である転写用機能性フィルムを準備し、

機能性層を付与すべき対象物体表面に予め、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層を設けておき、

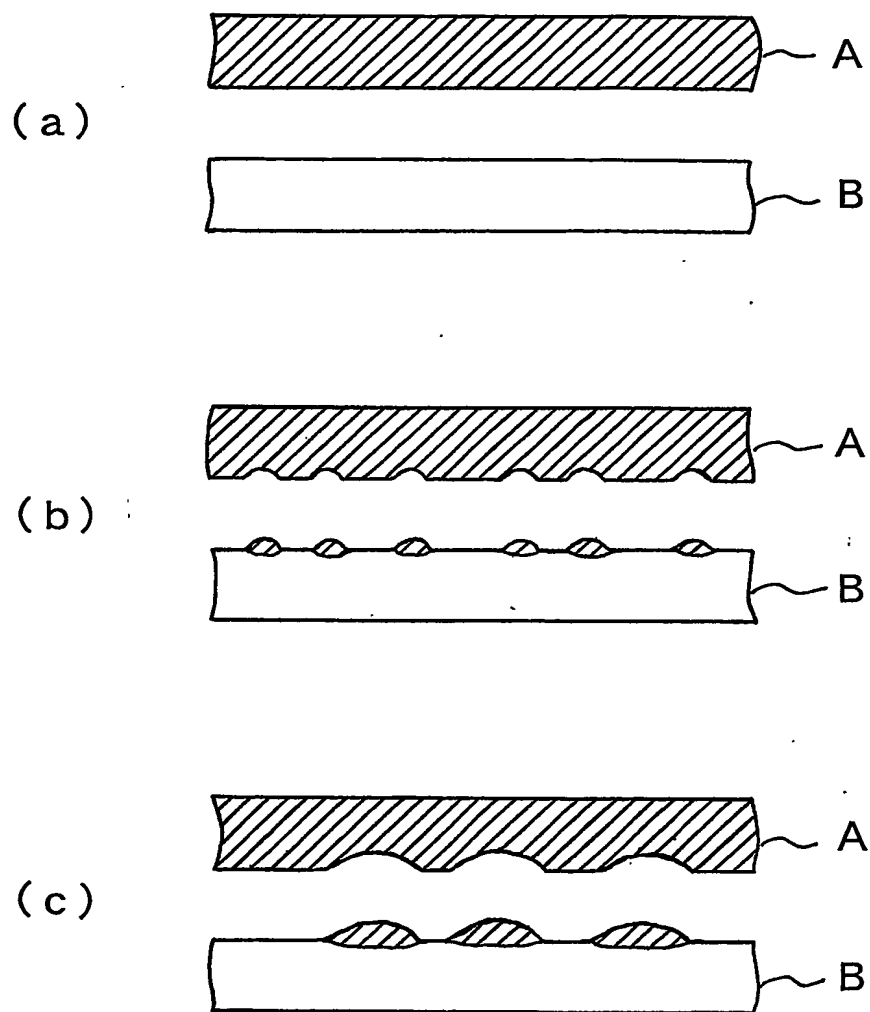
転写用機能性フィルムを、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、支持体が外側になるようにして物体表面に貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことにより得られる、機能性層が付与された物体。

12. 支持体上に前記支持体とは剥離可能な機能性層を少なくとも有し、前記機能性層は機能性微粒子の圧縮層である転写用機能性フィルムを準備し、

機能性層を付与すべき対象物体表面に予め、アクリル系モノマー（M）とシリコン系樹脂（S）とを少なくとも含む接着剤層を設けておき、

転写用機能性フィルムを、物体表面に予め設けられた接着剤層を介して、支持体が外側になるようにして物体表面に貼り付け、貼り付け後に前記接着剤層を硬化させ、支持体を剥離し、その後、焼成を行うことを特徴とする、機能性層が付与された物体を製造する方法。

図 1



2 / 4

図 2

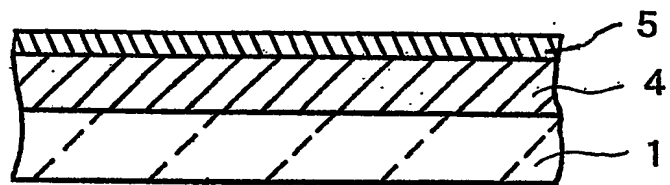
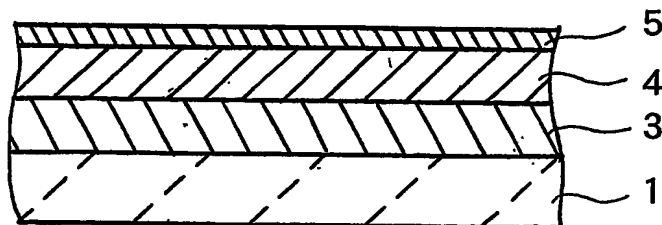


図 3



3 / 4

図 4

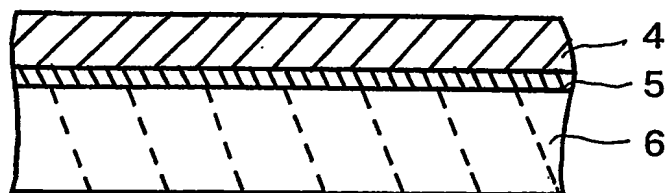
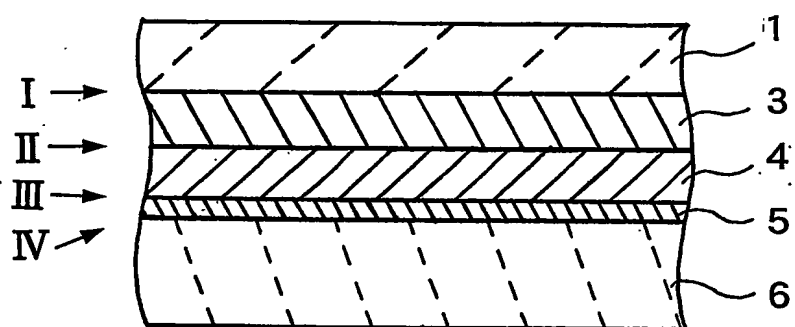


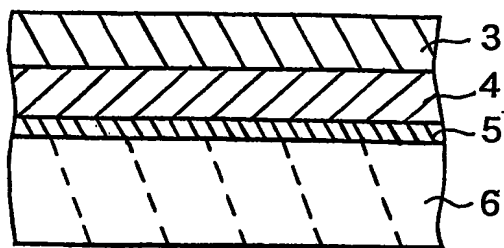
図 5



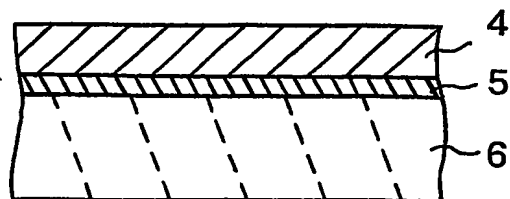
(a)

I

II

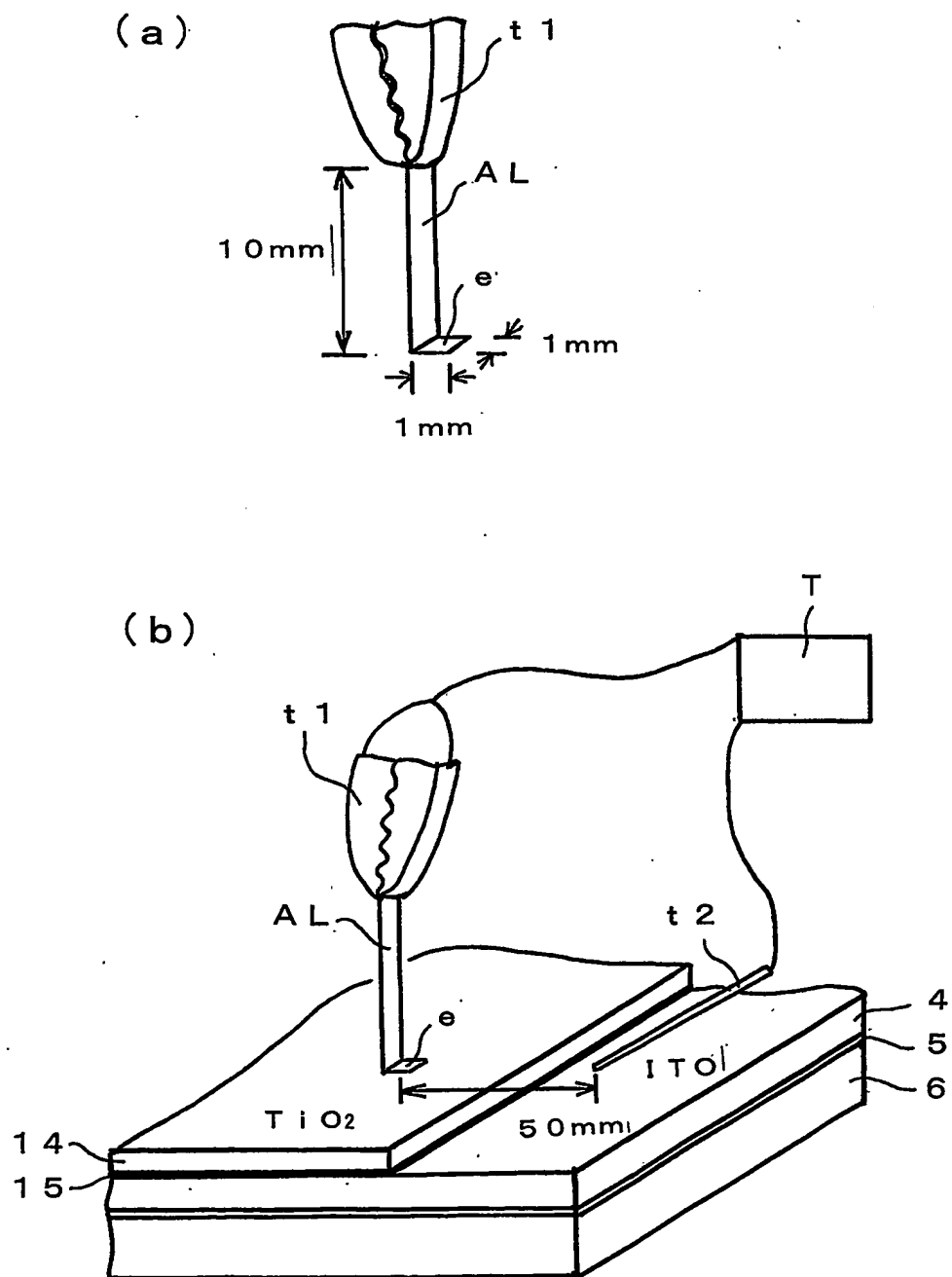


(b)



(c)

図 6



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B27/00, B32B27/18, H01B5/14, H01B17/56, H05B33/14,
H05B33/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B27/00-27/42, C09J7/02, H01B5/14, H01B17/56, H05B33/14,
H05B33/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0982150 A2 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.), 01 March, 2000 (01.03.00), Full text & JP 2000-71619 A & US 6346316 B1 & DE 69903775 T	1-12
A	EP 0917964 A2 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD.), 26 May, 1999 (26.05.99), Full text & JP 11-151867 A & US 6043194 A1 & DE 69808720 T	1-12
A	JP 11-302614 A (NITTO DENKO CORP.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full text (Family: none)	1-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance:</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search
21 October, 2003 (21.10.03)

Date of mailing of the international search report
11 November, 2003 (11.11.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/09216

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/18848 A1 (NITTO DENKO CORP.), 06 April, 2000 (06.04.00), Full text & EP 1154002 A1 & JP 12-169808 A	1-12
A	EP 1097977 A2 (NITTO DENKO CORP.), 09 May, 2001 (09.05.01), Full text & CN 1295103 A & JP 13-131507 A	1-12
A	WO 02/33017 A2 (NITTO DENKO CORP.), 25 April, 2002 (25.04.02), Full text & EP 1328601 A & JP 14-121510 A	1-12
A	EP 0479223 A1 (HAMADA, Hideo), 08 April, 1992 (08.04.92), Full text & US 5234734 A1 & KR 9411821 B & JP 4-144798 A	1-12

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/09216

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/00, B32B27/18, H01B5/14, H01B17/56,
H05B33/14, H05B33/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ B32B27/00-27/42, C09J7/02, H01B5/14, H01B17/56,
H05B33/14, H05B33/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP 0982150 A2 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD) 2000. 03. 01, 全文 & JP 2000-71619 A & US 6346316 B1 & DE 69903775 T	1-12
A	EP 0917964 A2 (DAI NIPPON PRINTING CO., LTD) 1999. 05. 26, 全文 & JP 11-151867 A & US 6043194 A1 & DE 69808720 T	1-12
A	JP 11-302614 A (日東電工株式会社) 1999. 11. 02, 全文 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 10. 03

国際調査報告の発送日

11.11.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐野 健治

4S

7722

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 00/18848 A1 (NITTO DENKO CORPORATION) 2000. 04. 06, 全文 & EP 1154002 A1 & JP 12-169808 A	1-12
A	EP 1097977 A2 (NITTO DENKO CORPORATION) 2001. 05. 09, 全文 & CN 1295103 A & JP 13-131507 A	1-12
A	WO 02/33017 A2 (NITTO DENKO CORPORATION) 2002. 04. 25, 全文 & EP 1328601 A & JP 14-121510 A	1-12
A	EP 0479223 A1 (Hamada, Hideo) 1992. 04. 08, 全文 & US 5234734 A1 & KR 9411821 B & JP 4-144798 A	1-12